

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-028782

(43)Date of publication of application : 31.01.1992

(51)Int.CI.

C09D175/04
C08G 18/79

(21)Application number : 02-131228

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 23.05.1990

(72)Inventor : KURODA KAZUMOTO
HAYASHI KOZO
HASEYAMA RYUJI

(54) RESIN FOR NON-YELLOWING POLYURETHANE COATING HAVING EXCELLENT WEATHER RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject resin having excellent dryness, weather resistance, light stability, heat resistance, etc., and good appearance and coating performance, and suitable for coating vehicles, etc., by compounding a specific polyisocyanate and a compound having plural active hydrogen atoms.

CONSTITUTION: The objective resin comprises (A) polyisocyanates containing $\geq 10\text{wt.\%}$ of a polyisocyanate obtained by the cyclic trimerization of 2,5-and/or 2,6-diisocyanatomethyl-bicyclo[2.2.1]heptane and having isocyanurate bonds and (B) a compound such as an alkanepolyol, polyetherpolyol or polyesterpolyol having plural active hydrogen atoms.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-28782

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 175/04
C 08 G 18/79

識別記号

PHV
NFL

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐候性に優れた無黄変型ウレタン塗料用樹脂

⑯ 特願 平2-131228

⑰ 出願 平2(1990)5月23日

⑱ 発明者 黒田 一元 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑲ 発明者 林 耕造 神奈川県鎌倉市山ノ内1409番地

⑳ 発明者 長谷山 龍二 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

㉑ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 黒田

1. 発明の名称

耐候性に優れた無黄変型ウレタン塗料用樹脂

2. 特許請求の範囲

1. 2,5-及び/又は2,6-ジイソシアナトメチルーピシクロ [2.2.1] ヘプタンの環状三量化によって得られるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート (A) を10重量%以上含有するポリイソシアネートと、少なくとも2個の活性水素を含有する化合物 (B) から成る乾燥性および耐候性が良好なることを特徴とする二液型ウレタン塗料用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は二液型ウレタン塗料用樹脂に関する。さらに詳しくは2,5-及び/又は2,6-ジイソシアナトメチルーピシクロ [2.2.1] ヘプタン (以下BCHIと略称する。) の環状三量化によって得られるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートを含むポリイソシアネートと、少なくと

も2個の活性水素を含有する化合物から成る乾燥性、耐候性に優れた2液型ウレタン塗料用樹脂に関する。

(従来の技術)

二液ウレタン塗料用樹脂としては、汎用型の最も代表として、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、あるいはエポキシポリオールを主剤とし、トリレンジイソシアネート (TDIと略称) から誘導されたウレタン結合を有するポリイソシアネート、またはイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートを硬化剤とする例がある。これらは家具、木工用塗料をはじめ、タールウレタン塗料とよばれる重防錆塗料等に利用されている。

しかしながら、TDIを用いたウレタン塗料は、極めて耐候性が劣っているため、耐候性の向上を目的として、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDIと略称)、イソホロジジイソシアネート (IPDIと略称)、あるいは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMIDと略称) FP 04-0349

FP 04-0349
00 WO-NONE
05.1.25
REPORT

特開平4-28782 (2)

などの脂肪族または脂環式系の化合物より誘導されたポリイソシアネートを硬化剤とし、主剤としてアクリルポリオール、またはポリエステルポリオールを用いた2液型ポリウレタン塗料が考え出された。

これらは耐候性、可とう性、耐摩耗性等に優れた特徴を有し、例えば自動車補修、建築外装分野等に確固たる地位を築いてきたが、乾燥性が悪く、十分に発達した強靭な壁膜を得るために、高温で焼き付けるか、長時間静置しなければならないため、耐候性が良好で乾燥性に優れた二液型ウレタン塗料の開発が望まれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の二液型ウレタン塗料用樹脂は、例えば、TDI系の場合、反応性が高く、乾燥性に優れているが耐候性が極めて劣っていた。

また脂肪族系のポリイソシアネート、例えば、HDIから誘導されたウレタン結合を有するポリイソシアネート（例えば特公昭45-11146号公報）、ピューレット結合を有するポリイソシアネート

（例えば、特開昭49-134629号公報）、イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート（例えば、特公昭45-27982号公報、特開昭57-150677号公報）、ウレタン型イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート（例えば、特開昭57-47321号公報、特開昭61-111377号公報）等が知られている。

更に脂環式ポリイソシアネートとしては、例えばIPDIから誘導されたウレタン結合を有するポリイソシアネート（例えば、特公昭52-50786号公報、特開昭52-141897号公報）、イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート（例えば、特開昭50-47988号公報）等が知られている。

これらのポリイソシアネートにおいて、従来の脂肪族あるいは脂環式ウレタン型ポリイソシアネートは乾燥性が悪いため、これらを硬化剤として用いた二液型ウレタン塗料は、焼付けによる強制乾燥方法が取られるが、耐候性が悪いために、焼付け時に変色が避けられず、光沢の低下を起こす。

また、HDIから誘導されたイソシアヌレート

結合を有するポリイソシアネートを硬化剤とした二液型ウレタン塗料は硬化剤と主剤であるポリオール、特にアクリルポリオールとの相容性が悪く、光沢、鮮映性、レベリング性が低下し、用いる主剤が限られるという欠点を有していた。

更にIPDI及びHMDIから誘導されたポリイソシアネートを硬化剤とした場合は、反応に関するイソシアナート基が2級炭素に結合しているために、反応性が低く、そのため乾燥性が非常に悪くなる欠点を有していた。

本発明者は、これら従来の二液型ウレタンの問題点を解決するために、試験検討した結果、BCHIの環状三量化によって得られるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートと、ポリオール化合物から成る2液型ウレタン塗料用樹脂が乾燥性及び耐候性に優れていることを見いだし本発明に到達した。

〔課題を解決する為の手段〕

本発明はBCHIの環状三量化によって得られるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネ

ートを含むポリイソシアネート（A）と、少なくとも2個の活性水素を含有する化合物（B）から成る二液型ウレタン塗料用樹脂に関する。

本発明に使用されるBCHIのイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、通常の三量化触媒の存在下に、三量化反応することにより達成される。

触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸触媒、トリメチルヒドロキシプロビルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロビルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキサイドや有機酸触媒、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩および銀、亜鉛、鉛等の金属塩、ヘキサメチルジシラゼン等のアミノシリル化合物、トリエチルアミン、

特開平4-28782 (3)

トリブチルアミン、 β,β' -ジメチルアニリン、 N -エチルビペリジン、 N,N' -ジメチルビペラジン、フェノール化合物のマニッヒ塩、 N,N',N''' -トリス(ジメチルアミンプロピル)-ヘキサヒドロ-1,4-オートリアジン等の3級アミン類等が挙げられる。

触媒の量は、使用する触媒および反応温度により異なるが、通常、10ppm-10%の範囲が適当である。

反応に際しては、助触媒として、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、2-エチル-1、3-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールは三量化(ポリイソシアヌレート)の変成剤としての使用も可能である。

これらアルコール類は三量化触媒と同時に添加することもできるし、予めBCNIと反応させてウレタン結合を形成させた後、三量化行程に移行することも可能である。

止する。反応を停止後、必要であれば失活触媒を除去した後、過剰のBCNIまたは溶剤を除去する。過剰のBCNIまたは溶剤は、例えば薄膜蒸留法や溶剤抽出法により行われる。

本発明に使用するBCNIの現状三量化によって得られるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートは、前述の三量化反応により得られたポリイソシアネート単独またはヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、あるいは4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートなどの脂肪族または脂環式系の化合物の変性体を混ぜることにより得られるものである。

混合比は目的に応じて異なるが、前述の三量化反応によって得られたポリイソシアネートを10%以上含有しないと、乾燥性、耐熱性及び鮮映性改良の効果が現れない。

次に本発明に使用される少なくとも2個の活性水素を含有する化合物としては、1分子中に少なくとも2個の活性水素を含有する化合物及び混合

特にエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールは三量化(ポリイソシアヌレート)の変成剤としての使用も可能である。

反応は溶媒を用いても、用いなくてもよい。溶媒を用いる際には当然、イソシアネート基に対し不活性の溶剤を選択するべきである。

反応温度は通常20°C~120°C、好ましくは50~90°Cの範囲が選ばれる。

反応の進行は、反応液のNCO%測定、ガスクロマトグラフィーによるBCNIの残存量測定により追跡することができる。

一般に、転化反応が過ぎると、生成物の粘度が上昇し、ポリオールとの相溶性が低下するので、反応の転化率を低くし、未反応原料を残し、反応を停止した後除去する方法が行われる。

反応が目的の転化率に達したならば、例えば、硫酸、リン酸等の触媒失活剤を添加し、反応を停

止する。反応を停止後、必要であれば失活触媒を除去した後、過剰のBCNIまたは溶剤を除去する。過剰のBCNIまたは溶剤は、例えば薄膜蒸留法や溶剤抽出法により行われる。

これら具体的な化合物は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、 β,β' -ジヒドロキシエチルエーテル(ジェチレングリコール)、ジプロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサメチレンジグリコール、ネオベンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブロビレン-ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコールなどのグリコール類グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ベンタエリスリトール、キシリトール、ソルビトール、などのアルカンポリオール類、グリセリンやプロピレングリコール等の多価アルコールの単独または混合物に、アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド等)の単独または混合物を付加して得られるポリエーテルポリオール類で、アルキレンオキシドにエチレングリシン、エタノールアミンなどの多官能化合物を

特開平4-28782 (4)

反応させたポリエーテルポリオールのようなポリエーテルポリオール類、二塩基酸（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸）の群から選ばれる単独または混合物と多価アルコール（例えばエチレンジリコール、プロピレンジリコール、ジエチレンジリコール、ジアロビレンジリコール、1,4-ブチレンジリコール、1,3-ブチレンジリコール、1,6-ヘキサメチレンジリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなど）の群から選ばれる単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、1分子中に1個以上の活性水素を有する重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合することによって得られるアクリルポリオール類、例えば活性水素含有アクリル酸エステル（アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチルなど）、活性水素

含有メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル等）、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステルの群より選ばれた単独または混合物とアクリル酸エステル（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-2-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなど、メタクリル酸エステル（例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-2-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等）の群から選ばれた単独または混合物と不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イクコン酸等）不飽和アミド（例えば、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等）、

その他の重合性モノマー（例えば、メタクリル酸グリジル、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなど）の群から選ばれた単独または混合物の存在下であるいは非存在下で重合させて得られるアクリルポリオール樹脂類、ノボラック型、 β -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリジルエーテル型、グリジルエステル型、グリコールエーテル型、脂肪族不饱和化合物のエポキシ化型、エポキシ化脂肪族エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型などのエポキシ樹脂類などが挙げられ、果糖、ブドウ糖、シロ糖、乳糖、2-メチルグルコキシドなどの单糖類またはその誘導体、トリメチロールベンゼン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの芳香族あるいはヘテロ環族多価アルコールも含まれる。

これらは混合使用してもよく、さらにこれらとその他の2個以上の活性水素を含有する化合物、例えば、第一級または第二級アミノ基含有化合物

（例えばエチレンジアミン、トリエチレンジアミンヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、イソホロジアミン、ジエチレントリアミン、各種アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドを付加して得られるポリアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミンなど）、置換尿素化合物（例えば、N,N'-ジメチル尿素、N-メチル- γ -シクロヘキシル尿素等）、チオール基含有化合物（例えば、1,2-エタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリチオールなど）、カルボキシル基含有化合物（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、カルボキシ基末端ポリブタジエン等）あるいは1分子中に異なる活性水素含有基を有する化合物（例えばモノエタノールアミン、チオエタノールアミン、乳酸、 β -アラニン等）などから選択された1種以上を混合使用することもできる。

以上各種の活性水素含有化合物を具体的に例示

特開平4-28782(5)

したが、本発明の活性水素含有化合物はこれらに限定されるものではなく、本発明の二液型ウレタン塗料用樹脂に用いるポリイソシアネートと反応してウレタン樹脂を形成できる活性水素含有化合物であれば、いずれも使用可能であり、また種々の組合せを選択することができる。

本発明の二液型ウレタン塗料用樹脂においては両成分を混合するに際し、必要に応じて適当な溶剤、例えば炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサなど）、ケトン類（例えば、アセトニン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸エーテル、酢酸セロソルブ、酢酸イソブチル等）などの群から目的及び用途に応じて適宜選択すれば良く、またこれらの溶剤は単独系でも混合系でもよい。

さらに目的および用途に応じて触媒、顔料、レベリング剤、硬化防止剤、可塑剤、界面活性剤などの当該技術分野で使用されている各種添加剤を

混合して使用することができる。

本発明によるポリウレタン樹脂製造の実施形様は、ポリウレタン樹脂形成直前にポリイソシアネートと活性水素含有化合物、さらに目的及び用途に応じて溶剤や添加剤を加えて、本発明に係わる組成物を調整し、通常室温から150℃の範囲で使用される。

かかる二液型塗料として使用した場合、金属、プラスチック、ゴム、皮革、コンクリートなどの被塗物に優れた密着性を有するので、車両、設備機器、建材、木工品など広範な用途に応用できる。

ポリウレタン塗料は、一般に各種被塗物への密着性、硬度と柔軟性のバランス、耐クラック性、耐水性、耐化学品性、光沢、外観などが優れているが、本発明の組成物を塗料として使用した場合に得られるポリウレタン塗膜も、このような諸性能を有すると共に、優れた耐候性、光安定性を有し、さらに、市販のポリウレタン塗料に比べて、種々の優れた特徴を有している。

すなわち、本発明の組成物に用いるイソシアヌ

レート結合を有するポリイソシアネートは脂肪族イソシアネート、例えばHDIから説明されるポリイソシアネートと比較して反応性が高く、耐熱性を有するので、初期の硬化乾燥性が速く、焼付け時の変色性が大幅に改良され、相溶性も良く、外観に優れ、塗膜性能も市販品と同等以上であるので、車両塗装などの作業性、外観及び塗膜性能を重視する用途に好適である。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明は実施例によりなんら限定されるものではない。

触媒等の混合物（以下、触媒Aと略す）の調製

乾燥した無水酢酸カリウム（分子量98.1）1.0gを平均分子量400のポリエチレングリコール9gに溶解させたもの。

参考例1

BCHIの環状三量化によるイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネートの製造

温度計、冷却管、空気導入管、攪拌羽根付各4

つロフラスコに2,5-BCHI 200g（1.188モル）を仕込み、触媒Aを1.6g加え、80℃まで昇温した。2.5時間後、NCO含有率が24.3%まで減少したので塩基ベンゾイル0.25gを加え、60℃で1時間搅拌し三量化触媒Aを失活させた。僅かに変色を呈する透明粘稠液体を得た。

この様にして得られた反応マスを0.21torrの真空中で揮散蒸留し未反応の2,5-BCHI除くと110gの固体が得られた。これを酢酸ブチル110gに溶解し下記の樹脂恒数を有するイソシアヌレート結合を有するイソシアネート溶液を得た。

樹脂恒数

外観	淡黄色透明
NCO含有率	9.12
粘度（ガードナー/25℃）	D
固形分（%）	50

参考例2

アクリルポリオール樹脂の製造

メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル150gとメタクリル酸メチル50gとメタクリル酸-n-ブ

特開平4-28782 (6)

テル 150g とアクリル酸-ローブチル 25g とステレン 125g とアクリル酸 15g とジエチレングリコール 25g とトープチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート 50g とを混合した単量体混合液をかきまぜながら、2時間で酢酸-ローブチル 1200g の還流液中に連続滴下し、さらに5時間還流を経け重合した。重合反応終了後、酢酸-ローブチルの一部を留去し、固体分濃度 80% に調整した。

かくして得られたアクリルポリオール樹脂溶液は粘度 6500cp/25°C、数平均分子量 1300、水酸基価 92 であった。

参考例 3

ベースエナメルの調整

参考例 2 で製造したアクリル樹脂のベースエナメルを下記の様に配合して調整した。

参考例 2 で製造したアクリル樹脂 45部

顔料：酸化チタン R930(石原産業製)

45部

シンナー（キシレン／トルエン／酢酸ブチル／メチルイソブチルケトン） 10部

上記の割合で配合し、三本ロールにより顔料を練り込みベースエナメルを調整した。

実施例 1、比較例 1～4

参考例 1 で得られた B C H 1 イソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート溶液と、参考例 2 に示したアクリルポリオール樹脂溶液及び参考例 3 で調整したベースエナメルとを、イソシアネート基と水酸基が等量、顔料含有率 (P W C) が 40% になるように配合し、これにシンナーとして酢酸エチル／トルエン／酢酸ブチル／キシレン／酢酸セロソルブ（重量比=30/30/20/15/5）の混合溶剤を加え、フォードカップ # 4 で 15 秒 / 25°C に調整して本発明のウレタン樹脂形成用組成物を得た。

これをエースプレーガン (IWATAW-77 型、ノズル口径 2mm) で鋼板、及びガラス板に乾燥膜厚 25μ になるように塗装し、室温 (20°C / 60% RH) で、7 日間静置した後、試験に供した。

また、従来品と比較のため、T D I から調査されたポリイソシアネートとして、オレスター P75

(三井東圧化学製型)、および脂肪族ポリイソシアネートの 3 種、すなわち、オレスター NP1000 (三井東圧化学製型、HDI 系ビュレット体)、コロネット EH (日本ポリウレタン製型、HDI 系イソシアヌレート体)、IPDI 系 T1890 (ダイセル・ヒュエルズ製型、IPDI 系イソシアヌレート体) についても同様の試験を行った。

組成物の性状及び塗膜物性を第 1 表に示した。塗膜試験は 20°C / 60% RH にて行い、評価方法は JIS K-5400 による。

1) 密着性: JIS D-0202

2) エリクセン押し出し: JIS Z-2247

3) マジック汚染性:

試験片を水平におき、試験片の表面に、JIS S-6037 (1964) に定める速乾性インキで巾 10 mm の線を引き、24 時間放置後、エチルアルコールを含ませた布で拭き取る。その結果により、次の表示を行う。

○：異常なし、△：跡がわずかに残る、

×：跡が明瞭に残る

4) キシレンラビング (50 回)、染色物摩擦堅牢度試験機に試験片を設置し、キシレン 2cc をしみ込ませた綿布で 500g の荷重をかけ 50 往復させる。その結果により、次の表示を行う。

○：異常なし、△：跡がわずかに残る、

×：素地見える

5) 耐酸性、耐アルカリ性: JAS-1373 に準拠。試験片を水平におき、試験片の表面に 10 % 硫酸水 (10% カ性ソーダ水) を滴下し、時計皿で 24 時間被覆した後、室温に 24 時間放置。その結果により、次の表示を行う。

○：異常なし、△：跡がわずかに残る、

×：跡が明瞭に残る

6) WDM 貨度: JIS K-7103

7) 光沢 (60° グロス): JIS K-5400

8) デュボン面堅 (1/2lb/500g):

JIS K-5400 に準拠

9) 二次物性、沸騰水中に 4 時間浸漬後、物性測定を行う。

特開平4-28782(7)

第1表

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配 合	イソシアート成分	参考例1 オレスター NP1000	コロネット EE	IPDI T-1890	オレスター F75	
	活性水素成分	参考例2のアクリルボリオール				
相溶性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
反応性 指触乾燥 完全硬化 ボットライフ (時間)	12 2.50 24以上	13 3.00 24以上	13 3.00 24以上	15 2.70 24以上	12 1.00 20	
塗膜外観 塗膜厚 (μ) 光沢 (60°Cグロス) T エリクセン押出 (cm) D デュポン衝撃 (1/2in/500g) D 密着性	良好 22.7 9.2 8以上 5.0以上	良好 24.3 9.2 8以上 5.0以上	良好 23.8 8.9 8以上 5.0以上	良好 24.1 8.8 7.29 5.0以上	良好 25.4 8.5 3.27 2.5	
マジック汚染性 (赤) (黒) (青)	○ ○ ○	△ △ △	○ ○ ○	○ △ X	○ ○ ○	
キシレンラビング (50回) 密着性 鉛筆硬度 耐酸性 耐アルカリ性	4 D 5 5	○ 100/100 H ○	△ 100/100 F ○	△ 100/100 H ○	△ 100/100 H ○	○ 50/100 H ○
二次物性 外観 光沢 (60°Cグロス) T エリクセン押出 (cm) D デュポン衝撃 (1/2in/500g) D 密着性	変化なし 9.0 1.02 3.0 100/100	変化なし 8.9 5.35 4.5 100/100	変化なし 8.8 4.76 4.0 100/100	変化なし 8.5 0.53 2.0 100/100	変化なし 8.2 0.28 1.0 0/100	
WOM黄変度 (△E)	200時間 500時間 1000時間	0.40 0.72 1.51	0.45 0.85 2.13	0.42 0.73 1.69	0.52 0.91 2.02	3.62 4.53 5.68

実施例2、比較例5～8

実施例1と同様の試験を、市販の代表的アクリルボリオール樹脂であるオレスターQ182(三井東圧化学製、数平均分子量9500、固形分50%水酸基45)を用いて行った。活性水素含有化合物成分为異なる他の実施例1と全く同様に試験した。

また、比較例1～4で用いた市販の脂肪族ポリイソシアネート4種についても同様の試験をし比較した結果を第2表に示した。

塗膜試験及び評価方法等は、実施例1の場合と同じである。

実施例3

参考例1で得られたBCN-Iイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート溶液に、市販のオレスターNP1000を1/5重量比で混合した溶液を、イソシアネート成分为した他の実施例2と全く同様に試験した。結果を第2表に示した。

塗膜試験及び評価方法等は、実施例1の場合と同じである。

実施例4

参考例1で得られたBCN-Iイソシアヌレート結合を有するポリイソシアネート溶液に、市販のオレスターNP1000を1/5重量比で混合した溶液を、イソシアネート成分为した他の実施例2と全く同様に試験した。結果を第2表に示した。

塗膜試験及び評価方法等は、実施例1の場合と同じである。

特開平4-28782 (8)

第2表

		実施例2	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例3	実施例4
配 合	イソシアナート成分	参考例1	オレスター NP1000	コロネット EH	IPDI T-1890	オレスター P 75	参考例1/ オレスター NP1000=1/1	参考例1/ オレスター NP1000=1/5
	全有機ポリイソシアナート中のBCDIのイソシアヌレート型ポリイソシアナート含有率	100	0	0	0	0	40	12
	活性水素成分	オレスター-Q182						
相溶性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

第2表(つづき)

反応性	指触乾燥 (分) 完全硬化 (分) ホットライフ (時間)	実施例2	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例3	実施例4
塗膜外観 膜厚 (μ)	良好 20.9 46 24以上	良好 21.7 60 24以上	良好 19 58 24以上	良好 17 56 24以上	良好 7 20 10	良好 15 52 24以上	良好 19 58 24以上	良好 23.0 23.0
光沢 (60°Cグロス) エリクセン押出 (cm) デュポン衝撃 (1/2in/500g)⑤	刀 88.8 2 50	刀 88.8 1.70 50	刀 82.4 7.56 50	刀 84.6 7.55 50	刀 83.2 0.27 25	刀 88.2 0.12 10	刀 83.1 5.27 50	刀 83.1 4.27 20
マジック汚染性 (赤) (黒) (青)	○ ○ ○	△ × ×	○ △ △	×	○ ○ ○	○ ○ ○	○ △ ○	○ △ ○
キシロールラビング (50回) 密着性 飼革硬度 耐酸性 耐アルカリ性	○ 11 2H ○ ○	△ 100/100 100/100 H ○ ○	△ 100/100 100/100 2H ○ ○	△ 100/100 100/100 H ○ ○	× ○/100 ○/100 2H ○ ○	○ ○/100 ○/100 2H ○ ○	○ 100/100 2H ○ ○	○ 100/100 2H ○ ○
二次物性 外観 光沢 (60°Cグロス) エリクセン押出 (cm) デュポン衝撃 (1/2in/500g)⑤ 密着性	変化なし 88.5 0.85 3.0 100/100	変化なし 84.0 4.63 3.5 100/100	変化なし 80.7 5.30 4.0 100/100	変化なし 80.4 0.30 2.0 0/100	変化なし 82.2 0.20 1.0 0/100	変化なし 84.2 2.35 3.0 100/100	変化なし 84.2 2.35 3.0 100/100	変化なし 84.2 2.35 3.0 100/100
WOM貢献度 (△E)	5 200時間 500時間 1000時間	0.39 0.60 1.82	0.35 0.78 2.15	0.42 0.65 1.88	0.53 0.82 2.25	3.82 4.57 5.29	0.40 0.63 1.91	0.39 0.77 1.92

a) 耐酸性: 10%硫酸水/24時間、スポット試験

b) 耐アルカリ性: 10%NaOH水/24時間、スポット試験

c) 二次物性: 滴水/4時間

特開平4-28782 (9)

実施例5、比較例9~12

実施例1と同様の試験を、市販のポリエステル
ポリオール樹脂であるオレスターQ173(三井東京
化成製、固体分100%、水酸基価256)を用いて
行った。活性水素含有成分が異なる他の実施例1
と全く同様に試験した。

結果を第3表にまとめた。

塗膜試験及び評価方法等は、実施例1の場合に
同じである。

第3表

		実施例3	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
配 合	イソシアナート成分	参考例1	オレスター NP1000	コロネット ER	I P D I T-1890	オレスター PTS
	活性水素成分	オレスターQ173				
相溶性	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
反応性	指触乾燥 (分) 完全硬化 (時間) ボットライフ (時間)	6.0 2.0 4.8以上	6.9 2.4 4.8以上	6.9 2.4 4.8以上	7.8 2.5 4.8以上	5.5 9.5 2.2
塗膜外観	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
塗膜厚 (μ)	2.5. 9	2.6. 7	2.5. 2	2.4. 9	2.5. 7	2.5. 7
光沢 (60°グロス) 7	9.8. 3	9.8. 9	9.8. 0	9.8. 5	9.8. 3	9.8. 3
エリクセン押出 (cm) 2	8以上	8以上	8以上	8以上	8以上	8以上
デュポン衝撃 (1/2in/500g) 8	5.0以上	5.0以上	5.0以上	5.0以上	5.0以上	5.0以上
(赤) 3 マジック汚染性 (黒) 3 (青) 3	△ △ ○	× × ×	× × △	× × ×	○ ○ ○	
キシレンラビング (50回) 4 密着性 1 鉛筆硬さ F	△/100 ○	×/100 ○	△/100 ○	×/100 ○	○/100 ○	○/100 ○
耐酸性 5 耐アルカリ性 5	○	○	○	○	○	○
二次物性 9 外観 光沢 (60°グロス) 7 エリクセン押出 (cm) 2 デュポン衝撃 (1/2in/500g) 8 密着性 1	変化なし 9.7. 5 8以上 5.0以上 100/100	変化なし 9.7. 3 8以上 5.0以上 100/100	変化なし 9.6. 2 8以上 5.0以上 100/100	変化なし 9.6. 2 8以上 5.0以上 100/100	変化なし 9.7. 1 3. 9. 1 2. 0 0/100	変化なし 9.7. 1 3. 9. 1 2. 0 0/100

特開平4-28782 (10)

〔発明の効果〕

本発明のウレタン塗料は、乾燥性（指触乾燥、完全硬化、ボットライフ、マジック汚染性及びキシロールラビング）及び耐候性（W.O.M. 耐候度）が従来のウレタン塗料に比べ、著しく優れていることは、表1～3から明らかである。

特許出願人 三井東庄化学株式会社